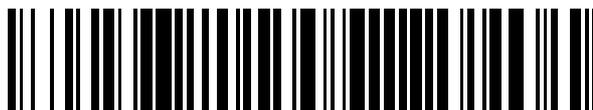


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 877**

51 Int. Cl.:

**C22C 1/04** (2006.01)

**C22C 27/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2007 E 07765458 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2038441**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de metal refractario**

30 Prioridad:

**22.06.2006 DE 102006029101**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.02.2016**

73 Titular/es:

**H.C. STARCK HERMSDORF GMBH (100.0%)  
Robert-Friese-Strasse 4  
07629 Hermsdorf, DE**

72 Inventor/es:

**UHLENHUT, HENNING;  
BLÜMLING, UWE;  
ANDERSSON, KLAUS;  
DÖBLING, BERND;  
SVEC, MICHAEL y  
BUCHNER, KARL-HERMANN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 558 877 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de metal refractario

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de chapas de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno así como a su utilización. Debido a su elevada densidad de 17 a 18,6 g/cm<sup>3</sup>, las aleaciones de metal pesado de wolframio son, por ejemplo, apropiados para proteger contra la radiación electromagnética de onda corta. Por este motivo se emplean con frecuencia en equipos de rayos X como protección contra la radiación o para orientar los rayos. Otras aplicaciones pueden ser, por ejemplo, pesas equilibradoras en la industria aeronáutica y o componentes de moldeo para moldes de aluminio de colada a presión.

Las aleaciones de metal pesado de wolframio se componen de un 90 % en peso, aproximadamente, a un 97% en peso, aproximadamente, de wolframio. El resto son metales de enlace. Las chapas de este tipo se pueden encontrar en el comercio con grosores de 0,4 mm, aproximadamente, a 1,2 mm, aproximadamente, pero debido al laminado presentan propiedades de material anisotrópicas y una microestructura anisotrópica (referida a wolframio).

En la mayoría de los casos, los componentes de metal pesado de wolframio se sinterizan de forma casi definitiva y a continuación se mecanizan con arranque de virutas o, en caso de componentes planos, se fabrican a partir de chapas.

En la fabricación de chapas de metal pesado de wolframio y también de chap de aleaciones de molibdeno surgen diversos problemas:

- Por regla general, entre dos pasadas de recocido sólo se puede introducir una deformación por laminado muy reducida. En caso de una deformación por laminado demasiado fuerte, las chapas se rompen y ya no se pueden utilizar. Los típicos grados de deformación permitidos son inferiores al 20 % entre dos pasadas de recocido. Con grosores de chapa de menos de 0,4 mm es necesario realizar más de 4 recocidos. Esto dificulta el procedimiento de manera significativa, si se trata de fabricar chapas finas.
- A causa de su longitud, las chapas finas laminadas sólo se pueden recocer con dificultad en los hornos de producción habituales. Un enrollamiento para ahorrar espacio no es factible debido a la fragilidad de las chapas por lo que casi siempre hay que procesar un elevado número de chapas pequeñas. Por esta razón se dificulta de manera significativa la fabricación de chapas finas con un grosor de 0,5 mm o menos.
- Las chapas conocidas presentan, debido al procedimiento de fabricación, propiedades de material anisotrópicas, es decir, dependientes de la dirección, dentro del plano de la chapa así como una textura en la que las direcciones <100> y <110> presentan una orientación paralela a la normal de las chapas.

El documento US 3,155,502 revela un procedimiento para la fabricación de objetos moldeados en el que, en primer lugar, se mezcla un polvo de metales refractarios con aglutinantes orgánicos hidrosolubles, lubricantes y una pequeña cantidad de agua. La mezcla se extrusiona hasta obtener un cuerpo espeso, se sigue compactando en una pasada de laminado en frío y se sinteriza después en una atmósfera inerte.

El documento EP 0 325 179 describe un procedimiento para la fabricación de chapas a partir de una aleación de metal pesado de wolframio en el que los componentes de la aleación se mezclan en un medio líquido hasta obtener una barbotina de la que se aspiran los componentes líquidos. Con la barbotina seca se elabora un cuerpo moldeado plano que se seca y se sinteriza hasta una densidad de al menos del 90% de la densidad teórica de la aleación. Este cuerpo moldeado sinterizado se lamina después en más pasadas hasta conseguir el grosor final deseado.

El objetivo de la invención consiste en proporcionar un procedimiento de fabricación técnicamente más sencillo para chapas de grosor reducido. Esta tarea se resuelve gracias a un procedimiento para la fabricación de objetos moldeados de una aleación de metal pesado de wolframio y de aleaciones de molibdeno en el que se prepara, a partir de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno, una barbotina para la fundición de hojas, se funde de esta barbotina una hoja, se expulsa de esta hoja, después del secado, el aglutinante y se sinteriza la hoja para obtener una chapa. El objeto moldeado según la invención es generalmente una chapa o se obtiene a partir de la chapa, por ejemplo mediante troquelado, estampado o remodelación. Otros procedimientos de moldeo adecuados para la obtención del objeto moldeado son, por ejemplo, curvado, corte por chorro de agua o láser, electroerosión o mecanizado con arranque de virutas.

Bajo la definición de aleación de metal pesado de wolframio o aleación de molibdeno se entienden, en el sentido de la presente invención, materiales seleccionados de entre el grupo formado por aleaciones de metal pesado de wolframio, aleaciones de wolframio, molibdeno y aleaciones de molibdeno. Por consiguiente, el procedimiento según la invención se puede emplear para numerosos materiales.

Otra tarea consistió en proporcionar un objeto moldeado de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno que presenta una microestructura isotrópica referida a wolframio y molibdeno y que presenta características isotrópicas. Los objetos obtenidos por el procedimiento conforme a la invención presentan estas características y por lo tanto resuelven esta tarea.

La fundición de hojas es un procedimiento económico para la fabricación de componentes planos para las más diversas aplicaciones en la industria eléctrica como, por ejemplo, sustratos de piezoeléctricos y condensadores de varias capas. No obstante, en los últimos años ha aumentado fuertemente el interés por la fundición de hojas para

otros sectores de productos nuevos. Con los procedimientos habituales para la fabricación de componentes cerámicos, tales como prensas para secar, fundición de barbotina o extrusión, la fabricación rentable de sustratos de gran superficie, planos, finos, libres de defectos y homogéneos, que presenten una resistencia en verde suficiente y una superficie lisa, resulta enormemente difícil o incluso imposible.

- 5 De acuerdo con el estado actual de la técnica, el procedimiento para la fabricación de chapas de aleaciones de metal pesado de wolframio o aleaciones de molibdeno comprende, por regla general, los siguientes pasos:
- mezclar el polvo de metal (por ejemplo wolframio y aglutinante metálico)
  - moler
  - prensar
- 10 • sinterizar

Repetir varias veces los pasos

- laminar
- recocer

hasta conseguir el grosor de chapa deseado

- 15 • enderezar

A continuación se elabora el componente deseado a partir de la chapa. Procedimientos de moldeo adecuados para la obtención del objeto moldeado son, por ejemplo, curvado, corte por chorro de agua o láser, electroerosión o mecanizado con arranque de virutas.

Uno de los objetos de la invención es un procedimiento tal como se define en las reivindicaciones 1 a 5.

- 20 Otro objeto es el empleo tal como se define en las reivindicaciones 6 a 11.

En el procedimiento según la invención se prepara de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno una barbotina para la fundición de hojas, se funde una hoja sobre una base, se extrae el aglutinante de la hoja después del secado y se sinteriza la hoja para obtener la chapa, consiguiéndose el grosor deseado de la hoja por estirado de la base en dirección de estirado por la cuchilla de fundición.

- 25 El procedimiento consiste especialmente en un procedimiento para la fabricación de chapas de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno que comprende los pasos de:

- preparación de un polvo de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno;
- mezcla con un disolvente, dispersante y, en su caso, aglutinante polímero para obtener una primera mezcla;
- molienda y homogeneización de la primera mezcla;

- 30 - adición de plastificantes y, en su caso, de otros disolventes y/o de aglutinante polímero para obtener una segunda mezcla;

- homogeneización de la segunda mezcla;
- desgasificación de la segunda mezcla;
- fundición de hojas con la segunda mezcla;

- 35 - secado de la hoja fundida;

- sinterización de la hoja para obtener una primera chapa de metal pesado.

En una variante de realización ventajosa el procedimiento incluye además los pasos de :

- laminado y recocido de la primera chapa de metal pesado para obtener una segunda chapa de metal pesado;
- en su caso repetición del laminado y recocido hasta conseguir la estructura superficial y el grosor deseados;

- 40 - enderezado de la segunda chapa de metal pesado.

En el procedimiento según la invención se mezclan, en primer lugar, el polvo metálico de wolframio o el polvo metálico de molibdeno con un aglutinante metálico, también en forma de polvo metálico. El aglutinante metálico suele ser una aleación que contiene metales seleccionados del grupo formado por níquel, hierro y cobre juntos o con otros metales. Alternativamente también se puede emplear una aleación de wolframio o molibdeno con el aglutinante metálico en forma de polvo metálico. Como aglutinantes metálicos se utilizan ventajosamente aleaciones de níquel/hierro y de níquel/cobre.

- 45

Al aglutinante metálico se compone, por regla general, de níquel, hierro, cobre, cobalto, manganeso, molibdeno y/o aluminio.

El contenido de wolframio o molibdeno es del 60 % en peso al 98 % en peso, ventajosamente del 78 % en peso al 97 % en peso, especialmente del 90 % en peso al 95 % en peso o del 90,2 % en peso al 95,5 % en peso.

El contenido de níquel es del 1 % en peso al 30 % en peso, ventajosamente del 2 % en peso al 15 % en peso o del 2,6 % en peso al 6 % en peso o del 3 % en peso al 5,5 % en peso.

5 El contenido de hierro es del 0 % en peso al 15 % en peso, ventajosamente del 0,1 % en peso al 7 % en peso, especialmente del 0,2 % en peso al 5,25 % en peso o del 0,67 % en peso al 4,8 % en peso.

El contenido de cobre es del 0 % en peso al 5 % en peso, ventajosamente del 0,08 % en peso al 4 % en peso, especialmente del 0,5 % en peso al 3 % en peso o del 0,95 % en peso al 2,1 % en peso.

10 El contenido de cobalto es del 0 % en peso al 2 % en peso, ventajosamente del 0,1 % en peso al 0,25 % en peso o del 0,1 % en peso al 0,2 % en peso.

15 El contenido de manganeso es del 0 % en peso al 0,15 % en peso, ventajosamente del 0,05 % en peso al 0,1 % en peso. El contenido de aluminio es del 0 al 0,2 % en peso, ventajosamente del 0,05 al 0,15 % en peso o del 0,1 % en peso. El contenido de wolframio es ventajosamente del 60 % en peso al 30 % en peso al 80 % en peso al 30 % en peso, si sólo se emplean hierro y níquel como aglutinante metálico. En este caso se puede considerar opcionalmente como ventajoso un contenido de aluminio del 0 al 0,2 % en peso.

El polvo de wolframio o molibdeno o el polvo de aleación presenta ventajosamente una superficie específica de 0,1 m<sup>2</sup>/g a 2 m<sup>2</sup>/g, aproximadamente, siendo el tamaño de las partículas en la mayoría de los casos inferior a 100 µm, especialmente inferior a 63 µm. Esta mezcla se vierte a continuación en un disolvente que contiene preferiblemente un dispersante y se desaglomera después, por ejemplo en un molino de bolas o en otro dispositivo apropiado.

20 El dispersante evita la aglomeración de las partículas de polvo, reduce la viscosidad de la barbotina y da lugar a una mayor densidad en verde de la hoja fundida. Como dispersante se emplean ventajosamente polímeros de condensación de poliéster/poliamina como, por ejemplo, Hypermer KD1 de la compañía Uniquema; sin embargo, el experto en la materia conoce además otros materiales idóneos como, por ejemplo, aceite de pescado (Menhaden Fish Oil Z3) o compuestos de fosfato alcalino (ZSCHIMMER & SCHWARZ KF 1001).

25 Como disolventes se pueden emplear ventajosamente disolventes orgánicos polares como, por ejemplo, ésteres, éteres, alcoholes o cetonas como metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, dietiléter, metil-terc-butil-éter, éster metílico del ácido acético, éster etílico del ácido acético, acetona, etilmetilcetona o sus mezclas. Con preferencia se emplea como disolvente una mezcla azeotrópica de dos disolventes, por ejemplo una mezcla de etanol y etilmetilcetona en una proporción de 31,8 a 68,2 por ciento en volumen.

30 Esta mezcla se muele y homogeneiza, por ejemplo, en un molino de bolas o en otro equipo de molienda apropiado. Este proceso se realiza generalmente durante unas 24 horas obteniéndose así la primera mezcla.

35 El aglutinante polímero se puede añadir durante la preparación de la primera mezcla, opcionalmente junto con otros disolventes y, en su caso, con un plastificante. En una variante de realización alternativa el aglutinante polímero también se puede añadir durante la preparación de la segunda mezcla. En otra variante de realización alternativa el aglutinante polímero se puede añadir en parte, tanto en la preparación de la primera mezcla como, en parte, durante la preparación de la segunda mezcla. Esta variante ofrece la ventaja de que después de la adición de una parte del aglutinante polímero a la primera mezcla, esta mezcla se vuelve más estable y presenta una menor o ninguna sedimentación.

40 En la mayoría de los casos se añade una mezcla de plastificante, aglutinante polímero y disolvente. Se pueden utilizar los mismos disolventes que los que se han descrito antes. Alternativamente se puede emplear para la preparación de la primera mezcla un disolvente o una mezcla de disolventes y añadir el aglutinante polímero junto con otro disolvente o mezcla de disolventes de modo que sólo después de la adición del aglutinante polímero se obtenga la mezcla de disolventes deseada (por ejemplo una mezcla azeotrópica).

45 El aglutinante polímero debe cumplir numerosos requisitos. Principalmente sirve para unir las distintas partículas del polvo durante el secado, además debe disolverse en el disolvente y ser compatible con el dispersante. La adición de aglutinante polímero influye fuertemente en la viscosidad de la barbotina. Ventajosamente sólo provoca un ligero aumento de la viscosidad y ejerce al mismo tiempo un efecto estabilizante sobre la dispersión. El aglutinante polímero debe quemarse por completo sin dejar residuos. El aglutinante polímero proporciona adicionalmente una buena resistencia y manejabilidad de la hoja en verde. Un aglutinante polímero óptimo reduce la tendencia a las fisuras durante el secado de la hoja en verde e impide la evaporación del disolvente debido a la formación de una capa superficial densa. Como aglutinante polímero se pueden emplear generalmente polímeros o preparados a base de polímeros con una temperatura de techo baja como, por ejemplo, poliactal, poliactrilatos o polimetilactrilatos o sus copolímeros (resinas acrílicas como ZSCHIMMER & SCHWARZ KF 3003 y KF 3004), así como polivinilalcoholes o sus derivados, tales como polivinilacetato o polivinilo butírico (KURARAY Mowital SB 45 H, FERRO Butvar B-98 y B-76, KURARAY Mowital SB 60 H).

55 Como gasificante (suavizante) se emplean aditivos que, como consecuencia de la reducción de la temperatura de transición vítrea del aglutinante polímero, dan lugar a una mayor flexibilidad de la hoja en verde.

El plastificante penetra en la estructura de red del aglutinante polímero, con lo que se reduce la resistencia intermolecular a la fricción y, por consiguiente, la viscosidad de la barbotina. Mediante el ajuste de una proporción idónea de suavizante/aglutinante y la combinación de diferentes tipos de suavizante se pueden controlar propiedades de la hoja tales como resistencia a la rotura y elasticidad.

5 Como plastificante se emplea ventajosamente un ftalato bencílico (FERRO Santicizer 261A).

El aglutinante y el plastificante se pueden añadir en forma de suspensión aglutinante o solución aglutinante. La suspensión aglutinante está formada ventajosamente por polivinilbutiral y ftalato bencílico en una proporción de 1 : 1 referida al peso.

10 Después de la adición del aglutinante polímero, en su caso con otro disolvente y opcionalmente con un plastificante, se obtiene la segunda mezcla.

La segunda mezcla presenta una parte de sólidos del 30 al 60 por ciento en volumen. La parte de disolvente suele ser inferior al 45 por ciento en volumen. La parte de compuestos orgánicos distintos al disolvente, tales como aglutinante polímero, dispersante y plastificante, suma en la mayoría de los casos un 5 a 15 por ciento en volumen. En función de la composición, la segunda mezcla posee una viscosidad determinada del orden de 1 Pa·s a 7 Pa·s.

15 La misma se suele homogeneizar, en la mayoría de los casos, durante otras 24 horas, en un equipo de mezcla apropiado, por ejemplo en un molino de bolas.

Después de la homogeneización de la segunda mezcla, ésta se acondiciona y desgasifica en cargas de fundición. La barbotina acondicionada se agita lentamente en un depósito a presión especial y se evacua a presión negativa. Este es un paso habitual del procedimiento que el experto en la materia suele conocer, por lo que las condiciones óptimas se pueden encontrar con un número reducido de ensayos. La barbotina así obtenida o la segunda mezcla homogeneizada, acondicionada y desgasificada se emplea a continuación para la fundición de las hojas.

20 En el caso más sencillo, la barbotina se vierte sobre una base y se extiende con una rasqueta hasta obtener un grosor determinado.

25 En el procedimiento según la invención también se puede utilizar una instalación de fundición de hojas que presente un mecanismo de fundición representado en la figura 1. En la figura 1, la barbotina 4 se carga, consiguiéndose el grosor deseado por estirado de la base 5 en dirección de estirado 6 a través de las cuchillas de fundición 3. Como base se puede emplear ventajosamente una hoja de plástico recubierta por una de sus caras de silicona, por ejemplo de PET (polietilentereftalato); en principio, también son apropiadas otras hojas que sean capaces de soportar las fuerzas que se producen durante el estirado y que presenten una adherencia reducida a la barbotina seca. La superficie de la hoja también puede ser estructurada para proporcionar una estructura superficial a la chapa acabada. Apropriadas son, por ejemplo, hojas de PET recubiertas de silicona con un grosor de 100 µm, aproximadamente.

30 En el caso de una barbotina de propiedades constantes, el grosor de la hoja fundida depende de la altura de corte, de la presión hidrostática en el mecanismo de fundición y de la velocidad de estirado. Para conseguir una presión hidrostática constante, la altura de la barbotina debe mantenerse constante a través del correspondiente llenado y de la regulación del nivel. El mecanismo de fundición de doble cámara representado en la figura 1 mejora el mantenimiento de una presión hidrostática constante en la segunda cámara formada por las cuchillas 1 y 2 y permite un cumplimiento muy preciso del grosor de hoja deseado. Por regla general se pueden fundir sin problemas hojas de hasta 40 cm de ancho. La velocidad de la banda varía entre 15 m/h (metros por hora) y 30 m/h. Las alturas de corte ajustadas dependen del grosor de hoja deseado y varían entre 50 µm y 2000 µm, sobre todo entre 500 µm y 2000 µm.

35 El grosor de la hoja después del secado corresponde generalmente a aproximadamente un 30 % de la altura de corte. El grosor de las chapas sinterizadas depende de la contracción z durante la sinterización. La contracción de la hoja seca durante la sinterización es aproximadamente del 20 %. Las hojas de polvo metálico fundidas se secan de forma continua en el canal de secado de la instalación de fundición dentro de una gama de temperaturas de 25° a 70° C. Por el canal de secado pasa aire en contracorriente. Las elevadas concentraciones de vapor de disolventes durante el secado dan lugar a un canal de secado que cumple las normas de protección contra explosiones.

40 Las condiciones exactas del procedimiento dependen de la composición de la barbotina empleada y de los parámetros de la instalación para la fundición de hojas. El experto en la material puede encontrar los ajustes apropiados por medio de un número reducido de ensayos rutinarios.

45 Para producir objetos de distinta forma, la hoja se puede tratar, por ejemplo, mediante corte, estampado o mecanizado con arranque de virutas. Así se pueden obtener, por ejemplo, varillas finas para soldar, aros, crisoles, lanzaderas o recipientes para isótopos. Para objetos de forma más compleja, las piezas de hoja cortadas se pueden doblar o ensamblar para obtener, por ejemplo, tubos, lanzaderas o crisoles de mayor tamaño, siendo también posible pegarlas. Como adhesivo se puede utilizar la barbotina no usada o la suspensión aglutinante no usada. A continuación, el objeto fabricado a partir de la hoja se puede someter a los restantes pasos del procedimiento.

50 Después del secado de la hoja, se procede a la extracción del aglutinante. Extracción del aglutinante significa la eliminación del material, a ser posible sin dejar ningún residuo, de todos los componentes orgánicos necesarios para

la fundición de la hoja, tales como aglutinantes polímeros y suavizantes. En el supuesto de que queden residuos en forma de carbono, se forman en el siguiente proceso de sinterización carburos, por ejemplo carburo de wolframio.

La extracción del aglutinante se produce en un proceso térmico, Las hojas se calientan con un perfil de temperatura adecuado. La figura 2 muestra a modo de ejemplo un perfil de temperatura adecuado. Por medio del calentamiento los componentes orgánicos se ablandan y, en su caso, se licuan. Los componentes polímeros, tales como el aglutinante polímero o el dispersante, se despolimerizan ventajosamente, por lo que conviene, como ya se ha mencionado antes, una temperatura de techo baja de estos componentes. Con el aumento de la temperatura, estas fases líquidas se evaporan y se emiten a la atmósfera. Conviene que la temperatura aumente con tal rapidez que no se formen productos crack poco volátiles. Estos productos conducen a sedimentos de carbono en forma de hollín.

Para aumentar la presión del vapor se procede a un calentamiento absoluto hasta los 600° C bajo vacío de 50 – 150 mbar, con lo que se consigue una mejor evaporación de la fase líquida.

Para la evacuación de los componentes orgánicos evaporados se barre la atmósfera en la cámara del horno. Se emplea nitrógeno con una parte de un 2 % en volumen de hidrógeno, aproximadamente, o menos. Con el porcentaje de hidrógeno se consigue ventajosamente que la atmósfera del horno esté libre de oxígeno y que se evite una oxidación de los polvos metálicos.

La extracción de aglutinante termina más o menos a los 600° C. En el caso de los componentes se trata en este estado de un paquete de polvo. Para lograr una primera sinterización de los granos de polvo, se eleva el proceso térmico hasta los 800° C, aproximadamente. Se obtienen componentes manejables muy quebradizos que se pueden someter a la siguiente fase de sinterización.

Después de la extracción del aglutinante, la hoja se sinteriza. En función de la composición de la aleación, la temperatura de sinterización oscila entre los 1300° C y los 1600° C, aproximadamente, especialmente entre los 1400° C y los 1550° C, siendo los tiempos de sinterización típicamente de unas 2 h a 8 h. Se sinteriza preferiblemente en una atmósfera de hidrógeno, bajo vacío o gas de protección como nitrógeno o un gas noble como argón, eventualmente añadiendo hidrógeno. Después de la sinterización se obtiene una chapa densa con una densidad de hasta un 100 % de la densidad teórica. El proceso de sinterización puede tener lugar en hornos batch u hornos de paso. Las hojas sometidas a la extracción del aglutinante y a una primera sinterización se sinterizan sobre bases de sinterización adecuadas. Conviene colocar sobre las hojas a sinterizar una cubierta pesada, lisa y plana para evitar un alabeo de la hoja durante el proceso de sinterización. Para ello se pueden superponer también varias hojas con lo que se incrementa adicionalmente la capacidad de sinterización. Las hojas apiladas se separan preferiblemente unas de otras por medio de bases de sinterización. Como bases de sinterización apropiadas se emplean preferiblemente placas cerámicas u hojas que, en condiciones de sinterización, no entran en reacción con la aleación de metal pesado de wolframio. Se suele utilizar, por ejemplo: óxido de aluminio, nitruro de aluminio, nitruro de boro, carburo de silicio u óxido de circonio. Por otra parte, la calidad de la superficie de la base de sinterización resulta decisiva en lo que se refiere a la calidad de la superficie de la hoja a sinterizar. Cualquier defecto se puede reflejar directamente en la hoja y provocar adherencias durante la sinterización. Las adherencias causan con frecuencia fisuras o deformaciones de la hoja, dado que obstaculizan la contracción durante la sinterización. Para reducir la ondulación y/o para mejorar la calidad de la superficie se puede prever ventajosamente una fase de laminado posterior. La hoja se puede laminar en condiciones conocidas por el estado anterior de la técnica. Según el grosor de la chapa, se lamina a una temperatura entre 1100° C, aproximadamente, y temperatura ambiente. Las chapas con un grosor aproximado de 2 mm se laminan a temperaturas elevadas mientras que las hojas se pueden laminar a temperatura ambiente. Al contrario que conforme al estado de la técnica, el laminado sirve en el procedimiento según la invención, no tanto para reducir el grosor sino, sobre todo, para eliminar la ondulación y mejorar la calidad de la superficie.

Sin embargo, para la fabricación de chapas especialmente finas también se puede laminar para reducir el grosor.

A continuación se puede proceder a un recocido para reducir las tensiones internas. El recocido se realiza generalmente a temperaturas entre 600° C y 1000° C, bajo vacío o gas de protección o en una atmósfera reductora.

Los pasos de laminado y recocido se pueden repetir hasta obtener la calidad superficial y el grosor eventualmente deseados.

El procedimiento según la invención permite la fabricación de chapas a partir de una aleación de metal pesado de wolframio o una aleación de molibdeno que presentan un grosor inferior a los 0,4 mm. La densidad de la chapa es de 17 g/cm<sup>3</sup> a 18,6 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 17,3 g/cm<sup>3</sup> a 18,3 g/cm<sup>3</sup>. El procedimiento según la invención permite la fabricación de chapas a partir de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno que presenta una microestructura isotrópica en cuanto a wolframio o molibdeno. Por microestructura isotrópica se entiende, según la invención, una mezcla homogénea de las orientaciones cristalográficas sin orientación preferente, así como una forma granular aproximadamente redonda de la fase de wolframio o de la fase de molibdeno.

Las chapas y hojas fabricadas por laminado según el estado de la técnica presentan preferiblemente orientaciones de <100> y <110> paralelas a la dirección de la normal de la chapa (ver figura 11). Estas orientaciones preferentes son parte de una típica textura de laminado, tal como se puede ver en las figuras polares (ver figura 12). Esta configuración de la textura cristalográfica va acompañada de una configuración alargada de la forma del grano a lo largo de la dirección de laminado (compárense las figuras 3 y 9). En la figura 7 no se ve, en comparación, ninguna

dirección preferente cristalográfica a lo largo de la normal de la chapa (compárense las figuras 7 y 11). Las figuras polares (figura 8) ciertamente presentan un máximo de intensidad de 2,0, pero en comparación con el máximo de intensidad de 4,7 de las figuras polares para la chapa laminada (figura 12), éste se puede valorar como un máximo de intensidad muy débil. La causa de la aparición de un máximo de intensidad de 2,0 debe buscarse más en la estadística de medición que en la textura cristalográfica real del material. Hay que tener en cuenta que no existe ningún procedimiento generalmente reconocido para la comparación cuantitativa de texturas. El experto en la materia más bien debe recurrir a mediciones comparativas y a su experta interpretación. En este caso se trata en especial de una microestructura, (I) variando la distribución de las orientaciones cristalográficas en menos de un 30 por ciento a través de cada superficie paralela a la normal de la superficie, y (II) variando la distribución de las orientaciones cristalográficas en menos del 30 por ciento a través de cada plano perpendicular a la normal de la superficie. Las orientaciones cristalográficas existentes son habitualmente las orientaciones de  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ . Se trata especialmente de una microestructura, (I) variando la distribución de las orientaciones de  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  en menos del 30 por ciento a través de cada superficie paralela a la normal de la superficie y (II) variando la distribución de las orientaciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  en menos del 30 por ciento a través de cada plano perpendicular a la normal de la superficie. El grosor de las chapas descritas es ventajosamente inferior a 1,5 mm, especialmente inferior a 0,5 mm, en especial inferior a 0,4 mm. Las chapas de la invención presentan, como otra característica, el hecho de que la resistencia y la flexibilidad son independientes de la dirección.

La porosidad abierta de las chapas según la invención es baja y supone un 20 por ciento o menos.

Como aglutinante metálico las chapas comprenden los materiales arriba descritos. No conviene emplear hierro si se pretende que el material no sea magnético.

#### Ejemplos:

##### Ejemplo 1:

50 kg de un polvo de aleación de la composición W-0,2%Fe-5,3%Ni-2,1%Cu-0,2%Fe se emplearon para la fabricación de una chapa de metal pesado de wolframio. El polvo tenía una superficie específica de 0,6 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de partícula inferior a 63 µm. El polvo de aleación se trituró y homogeneizó en un molino de bolas con 0,3 kg de polímero de condensación de poliéster/poliamina (UNIQEMA Hypermer KD1) y 2,3 l de una mezcla de 31,8 % en volumen de etanol y 68,2 % en volumen de etilmetilcetona durante 24 horas. A continuación se añadió como disolvente una cantidad de 2,5 kg de una mezcla de 0,7 kg de polivinilbutiral (Kuraray Mowital SB 45 H), 0,7 kg de bencifalato (FERRO Santicizer 261A) y 1,5 l de una mezcla de 31,8 % en volumen de etanol y 68,2 % en volumen de etilmetilcetona procediendo a su homogeneización durante otras 24 horas más. Posteriormente la mezcla se acondicionó y desgasificó en cargas de fundición. La barbotina obtenida tenía una viscosidad de 3,5 Pa·s. La densidad de la barbotina era de 7 g/cm<sup>3</sup>. A continuación la barbotina se estiró en una instalación de fundición, empleando un mecanismo de fundición de doble cámara, en una hoja PET recubierta de silicona y con una velocidad de estirado de 30 m/h, formando una banda de 15 m de longitud, 40 cm de anchura y un grosor de 1100 µm que se secó después durante 24 horas a una temperatura de 35° C. La hoja en verde obtenida se sometió después a un proceso de extracción de aglutinante bajo un vacío de 50 mbar y el perfil de temperatura indicado en la figura 2. El material presinterizado obtenido se sinterizó durante 2 horas en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 1485° C. La figura 3 muestra la microestructura de la chapa de metal pesado de wolframio obtenida encontrándose la vertical de la imagen paralela a la normal de la chapa y la horizontal de la imagen paralela a la dirección de estirado. La figura 4 muestra la microestructura de la chapa de metal pesado de wolframio obtenida, encontrándose la vertical de la imagen paralela a la normal de la chapa y la horizontal de la imagen paralela a la dirección transversal. En las dos imágenes se puede reconocer que no existe ninguna dependencia de la dirección de la forma del grano y que las partículas de wolframio presentan en los dos planos de corte un aspecto fundamentalmente redondo.

La chapa obtenida se laminó a 1200° C sometiéndola después durante 2 horas a un recocido a una temperatura de 800° C en una atmósfera reductora. La chapa de metal pesado de wolframio obtenida contiene un 92,4% de wolframio y un 7,6% del aglutinante metálico. La chapa tenía una densidad de 17,5 g/cm<sup>3</sup>.

Las figuras 5 y 6 muestran imágenes de la microestructura de la chapa de metal pesado de wolframio obtenida, la figura 5 con la vertical de la imagen paralela a la normal de la chapa y la horizontal de la imagen paralela a la dirección de laminado, la figura 6 con la vertical de la imagen paralela a la normal de la chapa y la horizontal de la imagen paralela a la dirección transversal. En la figura 5 se puede reconocer una ligera extensión, en la figura 6 se puede reconocer un aplanamiento de las partículas.

La textura cristalográfica se determinó a través de mediciones EBSD- (Electron Back-Scatter Diffraction). La figura 7 representa la microestructura (compárense figura 3), indicando el color de las partículas de wolframio, la dirección de los cristales del grano paralela a la dirección de la normal de la chapa (compárense al respecto la figura 7a: código de colores). La figura 7 muestra una distribución uniforme de todos los colores por lo que no se puede reconocer ninguna dirección cristalográfica preferente con respecto a la normal de la chapa.

En la figura 8 se representa la textura en forma de figuras polares. La figura 8 muestra una textura relativamente inquieta sin textura de laminado reconocible.

##### Ejemplo comparativo:

Una chapa de metal pesado de wolframio con una densidad de 17,5 g/cm<sup>3</sup> obtenida mediante laminado y que contenía una cantidad de 92,4% de wolframio y 7,6% de aglutinante metálico, se analizó análogamente.

Para ello se mezcló y trituró en un molino de bolas un polvo de elementos de la composición W-0,2%Fe-5,3%Ni-2,1%Cu-0,2%Fe. A continuación la mezcla de polvo se comprimió isostáticamente a 1500 bar y se sinterizó después a 1450° C en una atmósfera de hidrógeno. Una placa de unos 10 mm de grosor del material sinterizado se laminó hasta obtener un grosor de aproximadamente 1 mm mediante repetidos procesos de laminado caliente/templado de respectivamente un 20%, aproximadamente, y un posterior tratamiento de recocido. La temperatura de prerrecocido de aprox. 1300° C con un grosor de 10 mm se redujo al disminuir el grosor. En la última fase de laminado sólo se precalentó a 300° C.

La figura 9 muestra la microestructura de la chapa de metal pesado de wolframio obtenida, encontrándose la vertical de la imagen paralela a la normal de la chapa y la horizontal de la imagen paralela a la dirección de laminado. La figura 10 muestra la microestructura de la chapa de metal pesado de wolframio obtenida, encontrándose la vertical de la imagen paralela a la normal de la chapa y la horizontal de la imagen paralela a la dirección transversal. En las dos imágenes se puede reconocer claramente que las partículas de wolframio se han estirado en dirección de laminado como consecuencia del proceso de laminado. La figura 10 muestra la microestructura transversalmente con respecto a la dirección de laminado. Las partículas de wolframio se han aplanado ligeramente.

La textura cristalográfica se determinó a través de mediciones EBSD- (Electron Back-Scatter Diffraction). La figura 8 representa la microestructura (compárese figura 9), indicando el color de las partículas de wolframio, la dirección de los cristales del grano paralela a la dirección de la normal de la chapa (compárese al respecto la figura 7a: código de colores). Al contrario que en la figura 7, dominan en la figura 11 los colores rojo y azul. De ello se puede deducir que las partículas de wolframio estiradas se han orientado preferiblemente paralelas a las direcciones <100> y <110>.

En la figura 12 se representa la textura en forma de figuras polares. Al contrario que en la figura 8, en la figura 12 se reconoce una clara diferencia entre la dirección transversal y la dirección de laminado. Por ese motivo, y debido a la orientación de las partículas de wolframio, la chapa presenta propiedades de material anisotrópicas dentro del plano de la chapa.

En la siguiente tabla 1 se encuentran más ejemplos de composiciones empleadas para la fabricación de chapas, al igual que en el ejemplo 1. El wolframio se completa en por ciento en peso hasta un total del 100 por 100 en peso (identificado por medio de "ad 100").

Nº.	Contenido wolframio % en peso	Contenido níquel % en peso	Contenido hierro % en peso	Contenido cobre % en peso	Contenido cobalto % en peso	Contenido manganeso % en peso	Contenido aluminio % en peso
1	ad 100	25	15				
2	ad 100	25	15				0,1
3	ad 100	15	5				
4	ad 100	15	5				0,1
5	ad 100	5	2,5	2	0	0	0
6	ad 100	5	2,5	2	0,1		
7	ad 100	5	2,5	2		0,05	
8	ad 100	5	2,5	2	0,1	0,05	
9	ad 100	5	2,5	2	0,2		
10	ad 100	5	2,5	2		0,1	
11	ad 100	5	2,5	2	0,2	0,1	
12	ad 100	5	2,5	2	1,9	0,1	
13	ad 100	5	2,5	2	1,9		
14	ad 100	5	2,5	2			0,1
15	ad 100	6	0,2	2,5	0	0	0
16	ad 100	6	0,2	2,5	0,1		
17	ad 100	6	0,2	2,5		0,05	
18	ad 100	6	0,2	2,5	0,1	0,05	
19	ad 100	6	0,2	2,5	0,2		

ES 2 558 877 T3

N°.	Contenido wolframio % en peso	Contenido níquel % en peso	Contenido hierro % en peso	Contenido cobre % en peso	Contenido cobalto % en peso	Contenido manganeso % en peso	Contenido aluminio % en peso
20	ad 100	6	0,2	2,5		0,1	
21	ad 100	6	0,2	2,5	0,2	0,1	
22	ad 100	6	0,2	2,5	1,9	0,1	
23	ad 100	6	0,2	2,5	1,9		
24	ad 100	6	0,2	2,5			0,1
25	ad 100	7	0	3	0	0	0
26	ad 100	7	0	3	0,1		
27	ad 100	7	0	3		0,05	
28	ad 100	7	0	3	0,1	0,05	
29	ad 100	7	0	3	0,2		
30	ad 100	7	0	3		0,1	
31	ad 100	7	0	3	0,2	0,1	
32	ad 100	7	0	3	1,9	0,1	
33	ad 100	7	0	3	1,9		
34	ad 100	7	0	3			0,1
35	ad 100	7	0,15	2,8	0	0	0
36	ad 100	7	0,15	2,8	0,1		
37	ad 100	7	0,15	2,8		0,05	
38	ad 100	7	0,15	2,8	0,1	0,05	
39	ad 100	7	0,15	2,8	0,2		
40	ad 100	7	0,15	2,8		0,1	
41	ad 100	7	0,15	2,8	0,2	0,1	
42	ad 100	7	0,15	2,8	1,9	0,1	
43	ad 100	7	0,15	2,8	1,9		
44	ad 100	7	0,15	2,8			0,1
45	ad 100	5	2	0	0	0	0
46	ad 100	5	2	0	0,1		
47	ad 100	5	2	0		0,05	
48	ad 100	5	2	0	0,1	0,05	
49	ad 100	5	2	0	0,2		
50	ad 100	5	2	0		0,1	
51	ad 100	5	2	0	0,2	0,1	
52	ad 100	5	2	0	1,9	0,1	
53	ad 100	5	2	0	1,9		
54	ad 100	5	2	0			0,1
55	ad 100	3,5	1,5	0	0	0	0
56	ad 100	3,5	1,5	0	0,1		
57	ad 100	3,5	1,5	0		0,05	
58	ad 100	3,5	1,5	0	0,1	0,05	

ES 2 558 877 T3

N°.	Contenido wolframio % en peso	Contenido níquel % en peso	Contenido hierro % en peso	Contenido cobre % en peso	Contenido cobalto % en peso	Contenido manganeso % en peso	Contenido aluminio % en peso
59	ad 100	3,5	1,5	0	0,2		
60	ad 100	3,5	1,5	0		0,1	
61	ad 100	3,5	1,5	0	0,2	0,1	
62	ad 100	3,5	1,5	0	1,9	0,1	
63	ad 100	3,5	1,5	0	1,9		
64	ad 100	3,5	1,5	0			0,1
65	ad 100	2	1,2	0,95	0	0	0
66	ad 100	2	1,2	0,95	0,1		
67	ad 100	2	1,2	0,95		0,05	
68	ad 100	2	1,2	0,95	0,1	0,05	
69	ad 100	2	1,2	0,95	0,2		
70	ad 100	2	1,2	0,95		0,1	
71	ad 100	2	1,2	0,95	0,2	0,1	
72	ad 100	2	1,2	0,95	1,9	0,1	
73	ad 100	2	1,2	0,95	1,9		
74	ad 100	2	1,2	0,95			0,1
75	ad 100	3,4	1,4	0	0	0	0
76	ad 100	3,4	1,4	0	0,1		
77	ad 100	3,4	1,4	0		0,05	
78	ad 100	3,4	1,4	0	0,1	0,05	
79	ad 100	3,4	1,4	0	0,2		
80	ad 100	3,4	1,4	0		0,1	
81	ad 100	3,4	1,4	0	0,2	0,1	
82	ad 100	3,4	1,4	0	1,9	0,1	
83	ad 100	3,4	1,4	0	1,9		
84	ad 100	3,4	1,4	0			0,1
85	ad 100	3	1,3	0	0	0	0
86	ad 100	3	1,3	0	0,1		
87	ad 100	3	1,3	0		0,05	
88	ad 100	3	1,3	0	0,1	0,05	
89	ad 100	3	1,3	0	0,2		
90	ad 100	3	1,3	0		0,1	
91	ad 100	3	1,3	0	0,2	0,1	
92	ad 100	3	1,3	0	1,9	0,1	
93	ad 100	3	1,3	0	1,9		
94	ad 100	3	1,3	0			0,1
95	ad 100	4,4	0,7	0,1	0	0	0
96	ad 100	4,4	0,7	0,1	0,1		
97	ad 100	4,4	0,7	0,1		0,05	

ES 2 558 877 T3

Nº.	Contenido wolframio % en peso	Contenido níquel % en peso	Contenido hierro % en peso	Contenido cobre % en peso	Contenido cobalto % en peso	Contenido manganeso % en peso	Contenido aluminio % en peso
98	ad 100	4,4	0,7	0,1	0,1	0,05	
99	ad 100	4,4	0,7	0,1	0,2		
100	ad 100	4,4	0,7	0,1		0,1	
101	ad 100	4,4	0,7	0,1	0,2	0,1	
102	ad 100	4,4	0,7	0,1	1,9	0,1	
103	ad 100	4,4	0,7	0,1	1,9		
104	ad 100	4,4	0,7	0,1			0,1
105	ad 100	3,5	0,1	1,4	0	0	0
106	ad 100	3,5	0,1	1,4	0,1		
107	ad 100	3,5	0,1	1,4		0,05	
108	ad 100	3,5	0,1	1,4	0,1	0,05	
109	ad 100	3,5	0,1	1,4	0,2		
110	ad 100	3,5	0,1	1,4		0,1	
111	ad 100	3,5	0,1	1,4	0,2	0,1	
112	ad 100	3,5	0,1	1,4	1,9	0,1	
113	ad 100	3,5	0,1	1,4	1,9		
114	ad 100	3,5	0,1	1,4			0,1
115	ad 100	1,5	1,5	0	0	0	0
116	ad 100	1,5	1,5	0	0,1		
117	ad 100	1,5	1,5	0		0,05	
118	ad 100	1,5	1,5	0	0,1	0,05	
119	ad 100	1,5	1,5	0	0,2		
120	ad 100	1,5	1,5	0		0,1	
121	ad 100	1,5	1,5	0	0,2	0,1	
122	ad 100	1,5	1,5	0	1,9	0,1	
123	ad 100	1,5	1,5	0	1,9		
124	ad 100	1,5	1,5	0			0,1
125	ad 100	2,1	0,9	0	0	0	0
126	ad 100	2,1	0,9	0	0,1		
127	ad 100	2,1	0,9	0		0,05	
128	ad 100	2,1	0,9	0	0,1	0,05	
129	ad 100	2,1	0,9	0	0,2		
130	ad 100	2,1	0,9	0		0,1	
131	ad 100	2,1	0,9	0	0,2	0,1	
132	ad 100	2,1	0,9	0	1,9	0,1	
133	ad 100	2,1	0,9	0	1,9		
134	ad 100	2,1	0,9	0			0,1
135	ad 100	2,1	0,9	0			
136	ad 100	2,1	0,9	0			

Tabla 2: La tabla 2 consta de 136 chapas empleándose molibdeno en lugar de wolframio e indicándose el contenido de los componentes aglutinantes metálicos níquel, hierro, cobre, cobalto, manganeso o aluminio, al igual que en la tabla 1 en por ciento en peso.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de una chapa con un grosor inferior a 0,4 mm a partir de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno que presenta una microestructura isotrópica referida a molibdeno o wolframio, preparándose
- a partir de una aleación de metal pesado de wolframio o de una aleación de molibdeno, una barbotina para la fundición de hojas,
- fundándose a partir de la barbotina una hoja sobre una base y sometándose la hoja después del secado a un proceso de extracción del aglutinante y de sinterización para obtener una chapa, consiguiéndose el grosor deseado de la hoja mediante estirado de la base en dirección de estirado a través de las cuchillas de fundición.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la aleación de metal pesado de wolframio o la aleación de molibdeno presenta
- un 78% en peso hasta un 97% en peso de wolframio o molibdeno, un 2% en peso hasta un 15% en peso de níquel, un 0,1% en peso hasta un 7% en peso de hierro, un 0,08% en peso hasta un 4% en peso de cobre.
3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el aglutinante polímero se selecciona de entre el grupo formado por poliacetal, poli(met)acrilatos y sus copolímeros, polivinilalcohol y sus derivados, en especial polivinilbutiral.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la segunda mezcla presenta una viscosidad del orden de 1 a 7 Pas.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la temperatura de sinterización oscila entre los 1300 y 1600° C.
6. Empleo de una chapa con un grosor inferior a 0,4 mm de una aleación de metal pesado de wolframio o una aleación de molibdeno que presenta una microestructura isotrópica con respecto a molibdeno o wolframio, presentando la aleación de metal pesado de wolframio o la aleación de molibdeno
- un 78% en peso hasta un 97% en peso de wolframio o molibdeno, un 2% en peso hasta un 15% en peso de níquel, un 0,1% en peso hasta un 7% en peso de hierro, un 0,08% en peso hasta un 4% en peso de cobre, y presentando la chapa una densidad de 17-18,6 g/cm<sup>3</sup> para el blindaje contra una radiación electromagnética de onda corta o como protección contra los rayos o para la orientación de los rayos en equipos de rayos X.
7. Empleo según la reivindicación 6 conteniendo la microestructura isotrópica una mezcla uniforme de orientaciones cristalográficas sin ninguna orientación preferente.
8. Empleo según la reivindicación 7 variando
- (I) la distribución de las orientaciones cristalográficas en menos del 30 por ciento a través de cada superficie paralela a la normal de la superficie y variando
- (II) la distribución de las orientaciones cristalográficas en menos del 30 por ciento a través de cada plano perpendicular a la normal de la superficie.
9. Empleo según la reivindicación 7 u 8 siendo las orientaciones cristalográficas las orientaciones <100> y <110>.
10. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 6 a 9 siendo la resistencia y flexibilidad independientes de la dirección.
11. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 6 a 10 existiendo una porosidad abierta del 20 por ciento o menos.

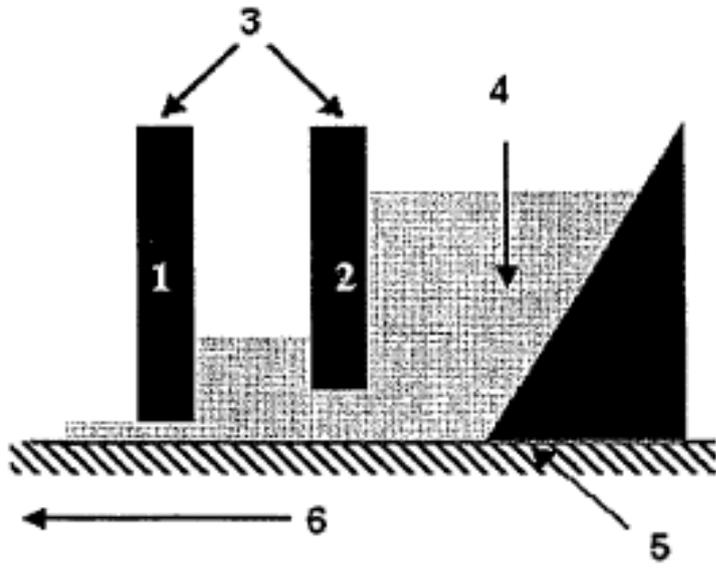


Figura 1

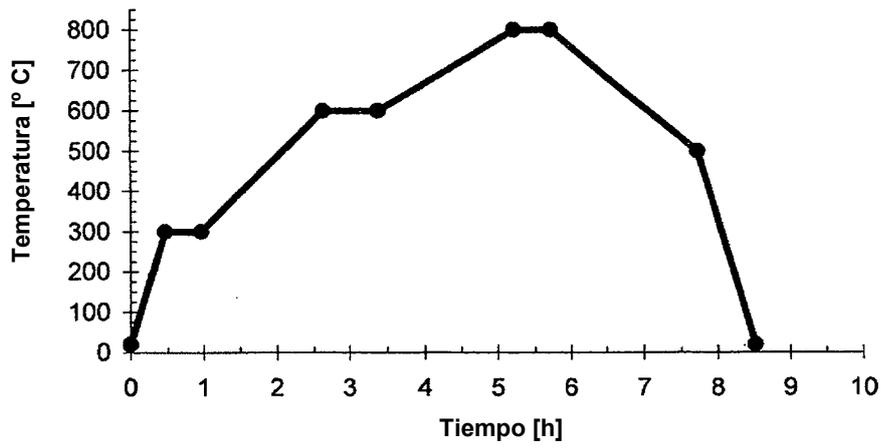


Figura 2

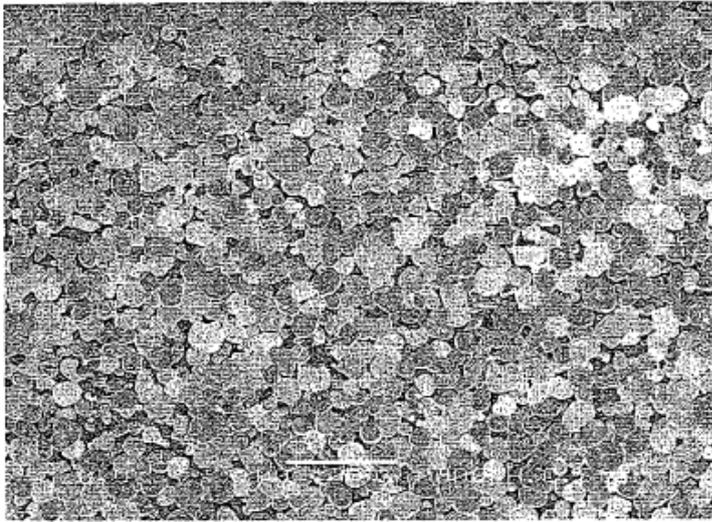


Figura 3

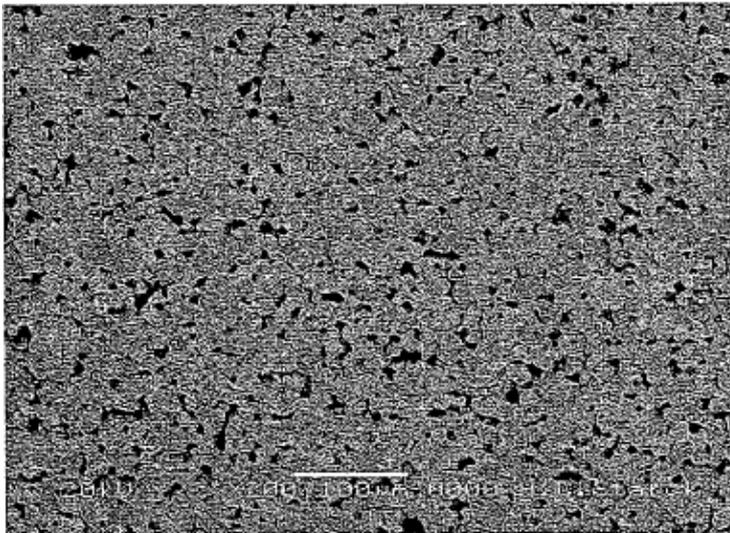


Figura 4

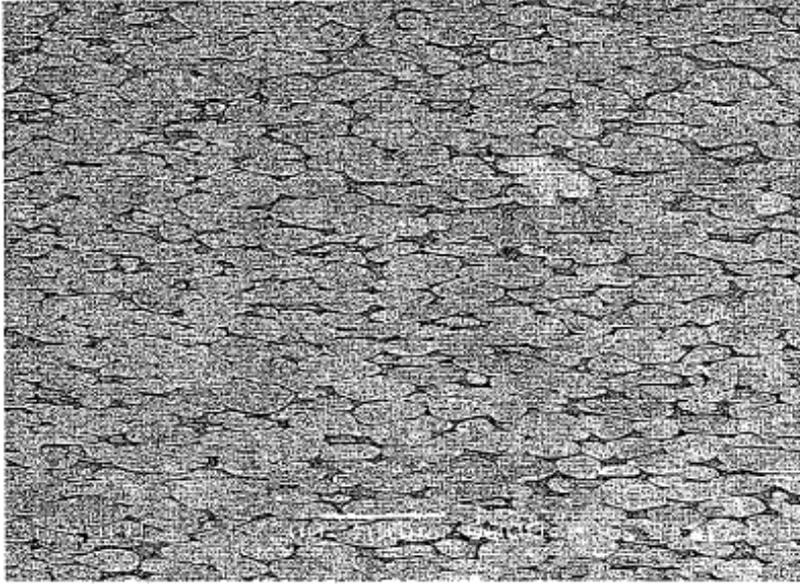


Figura 5

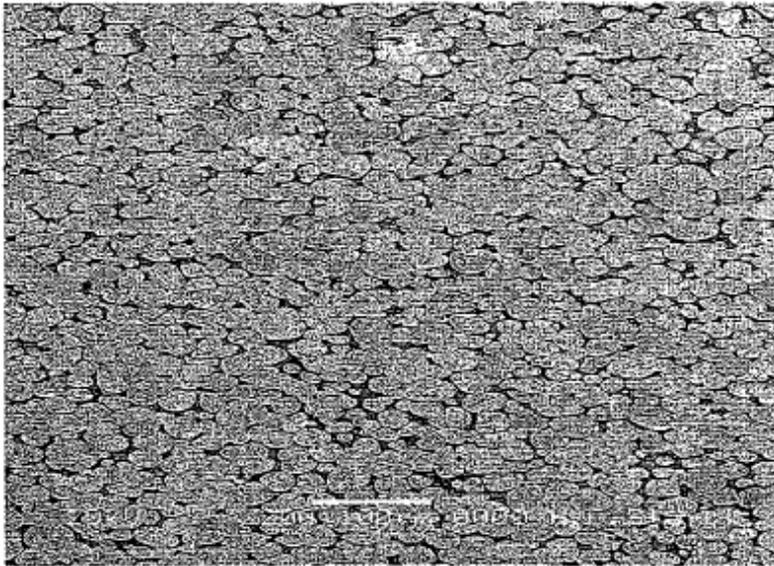


Figura 6

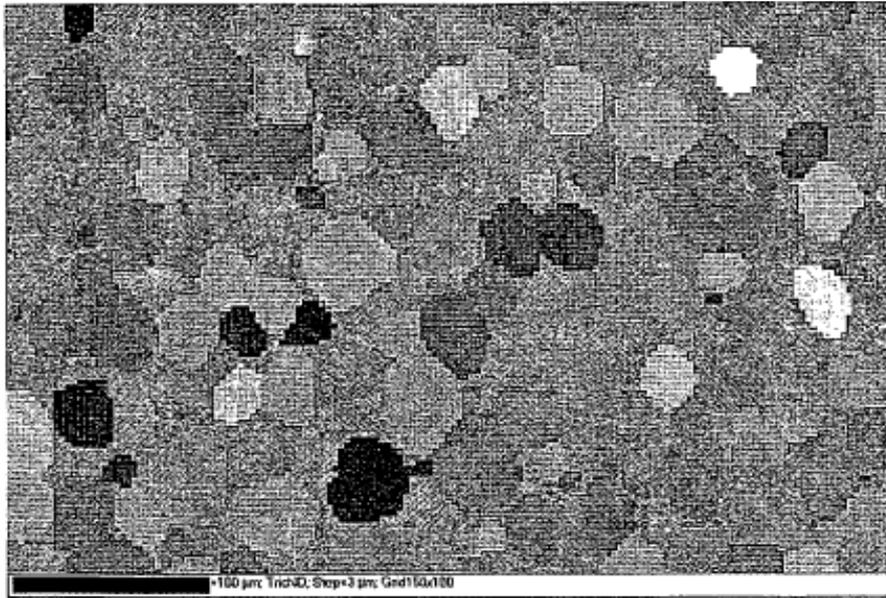


Figura 7

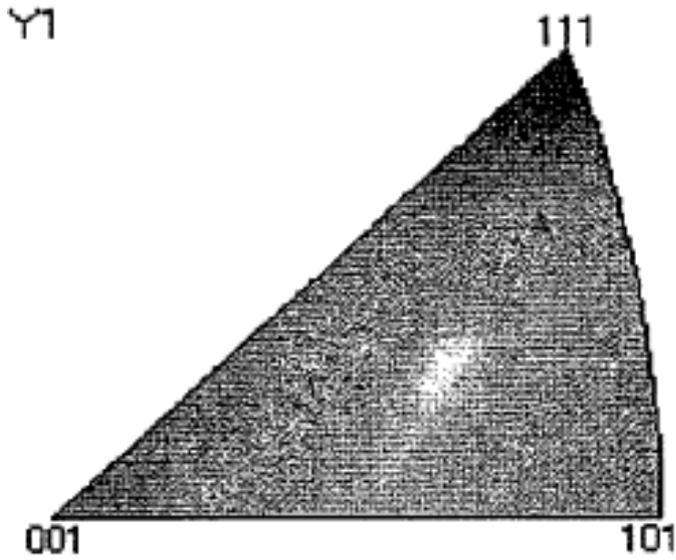


Figura 7a: Código de colores

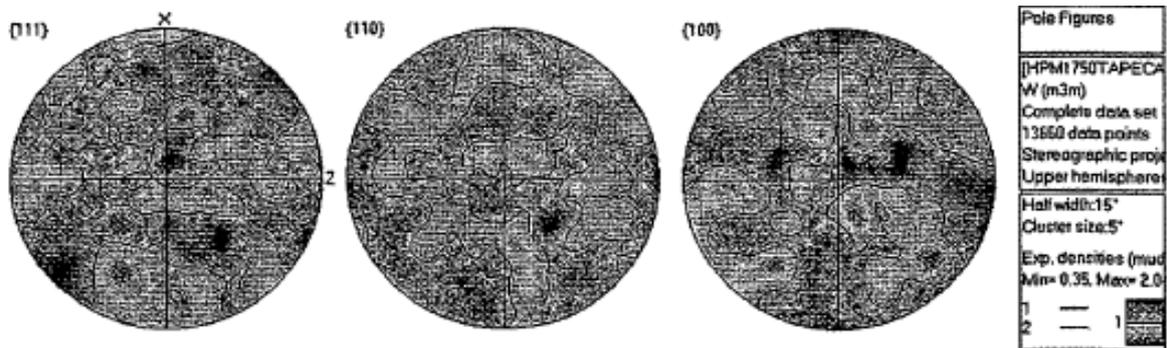


Figura 8

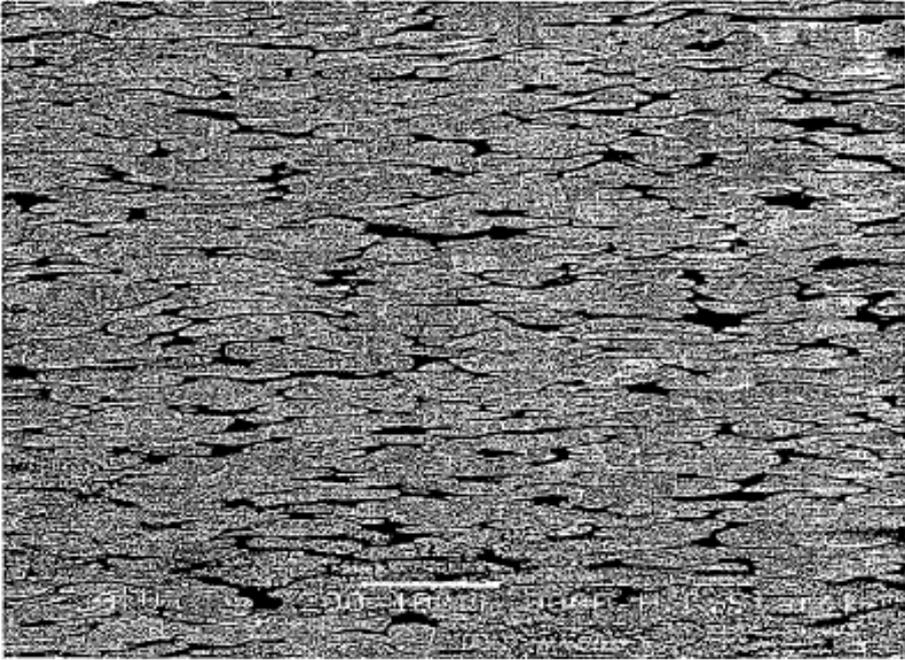


Figura 9

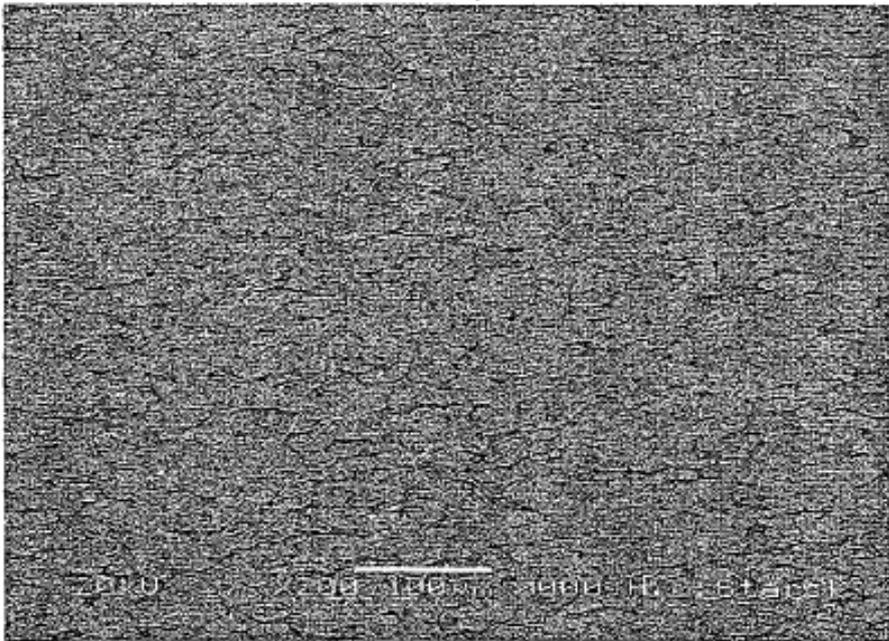


Figura 10



Figura 11

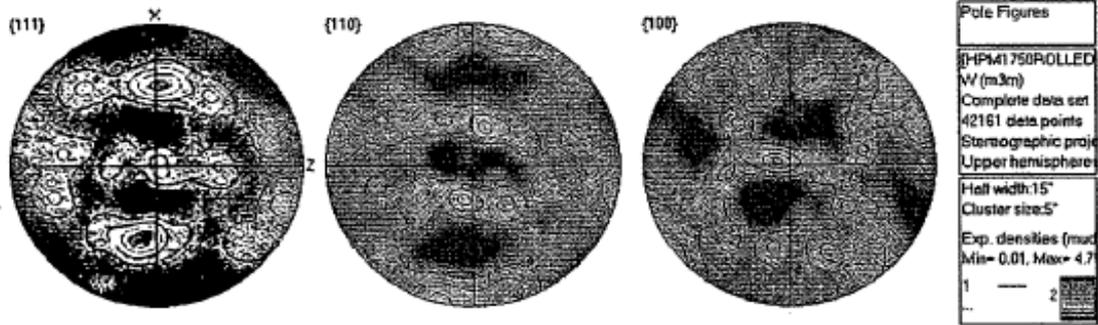


Figura 12